

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012654819

WPI Acc No: 1999-460924/\*199939\*

XRAM Acc No: C99-135534

Composition for dyeing keratinic fibers, especially human hair

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA )

Inventor: COTTERET J; LANG G

Number of Countries: 085 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
<u>FR 2773472</u>	A1	19990716	FR 98249	A	19980113	199939 B
WO 9936045	A1	19990722	WO 99FR38	A	19990112	199939
AU 9919741	A	19990802	AU 9919741	A	19990112	199954
EP 1041957	A1	20001011	EP 99900519	A	19990112	200052
			WO 99FR38	A	19990112	
BR 9907141	A	20001031	BR 997141	A	19990112	200060
			WO 99FR38	A	19990112	
AU 729268	B	20010201	AU 9919741	A	19990112	200112
CN 1292678	A	20010425	CN 99803917	A	19990112	200143
KR 2001033908	A	20010425	KR 2000707486	A	20000706	200164

Priority Applications (No Type Date): FR 98249 A 19980113

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

FR 2773472 A1 25 A61K-007/13

WO 9936045 A1 F A61K-007/13

Designated States (National): AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CU  
CZ DE DK EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC  
LK LR LS LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK

SL

TJ TM TR TT UA UG US UZ VN YU ZW

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR  
IE IT KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SZ UG ZW

AU 9919741 A A61K-007/13 Based on patent WO 9936045

EP 1041957 A1 F A61K-007/13 Based on patent WO 9936045

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI  
LU MC NL PT SE

BR 9907141 A A61K-007/13 Based on patent WO 9936045

AU 729268 B A61K-007/13 Previous Publ. patent AU 9919741  
Based on patent WO 9936045

CN 1292678 A A61K-007/13

KR 2001033908 A A61K-007/13

**Abstract (Basic): \*FR 2773472\* A1**

**NOVELTY** - Ready-to-use composition for dyeing keratinic fibers contains at least one laccase enzyme, at least one polymer thickener and at least one oxidation dye.

**DETAILED DESCRIPTION** - The composition contains at least one polymer thickener selected from:

- (i) amphiphilic nonionic polymers comprising at least one fatty chain and at least one hydrophilic motif;
- (ii) amphiphilic anionic polymers comprising at least one fatty chain and at least one hydrophilic motif;
- (iii) crosslinked acrylic acid homopolymers;
- (iv) partially or totally neutralized crosslinked 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS) homopolymers or AMPS/acrylamide copolymers;
- (v) ammonium acrylate homopolymers and ammonium acrylate/acrylamide copolymers;
- (vi) homopolymers of dimethylaminoethyl methacrylate methochloride and its copolymers with acrylamide;
- (vii) nonionic guar gums;
- (viii) microbial polysaccharide gums such as scleroglucan and xanthan gums;
- (ix) vegetable gums such as gum arabic, ghatti, karaya and tragacanth;
- (x) hydroxypropyl or carboxymethyl celluloses;
- (xi) pectins; and
- (xii) alginates.

**USE** - Especially for dyeing human hair, preferably by mixing a composition containing the oxidation dye(s) with a composition containing the laccase, where one of the compositions contains the polymer thickener, and applying the mixture to the hair.

**ADVANTAGE** - Uniform shades with strong colors, good fastness and low selectivity can be produced without significant damage to the hair.

pp; 25 DwgNo 0/0

Title Terms: COMPOSITION; DYE; KERATINOUS; HUMAN; HAIR

Derwent Class: A14; A96; D16; D21; E19; E24

International Patent Class (Main): A61K-007/13

File Segment: CPI

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 773 472

(21) N° d'enregistrement national :

98 00249

(51) Int Cl<sup>6</sup> : A 61 K 7/13

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 13.01.98.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : L'OREAL Societe anonyme — FR.

(72) Inventeur(s) : LANG GERARD et COTTERET JEAN.

(43) Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 16.07.99 Bulletin 99/28.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du  
présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : L'OREAL.

(54) COMPOSITION TICTORIALE ET PROCEDES DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES LA METTANT EN OEUVRE.

(57) La présente demande concerne une composition cosmétique destinée à la coloration par oxydation des fibres céramiques comprenant dans un support approprié pour la teinture des fibres céramiques:

(a) au moins une enzyme de type laccase,  
(b) au moins un polymère épaisseur choisi dans le groupe constitué par:

(i) les polymères amphiphiles non-ioniques comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile,

(ii) les polymères amphiphiles anioniques comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif à chaîne grasse,

(iii) les homopolymères d'acide acrylique réticulés;

(iv) les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés

(v) les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide;

(vi) les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle ou les copolymères de diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle et d'acrylamide;

(vii) les gommes de guar non-ioniques,  
(viii) les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne telles que les gommes de scléroglycane ou de xanthane;

(ix) les gommes issues d'exudats végétaux telles que les gommes arabiques, gommes Ghatti, gommes Karaya et Tragacanthe;

(x) les hydroxypropyl ou carboxyméthyl celluloses;

(xi) les pectines;

(xii) les alginates;

(c) au moins un colorant d'oxydation;

ainsi que les procédés de teinture mettant en œuvre cette composition.

FR 2 773 472 - A1



les demandes de brevet FR-A-2 112 549, FR-A-2 694 018, EP-A-0 504 005, WO95/07988, WO95/33836, WO95/33837, WO96/00290, WO97/19998 et WO97/19999 de teindre les fibres kératiniques avec des compositions comprenant au moins un colorant d'oxydation en association avec des enzymes du type laccase ; lesdites compositions étant mises en contact avec l'oxygène de l'air. Ces formulations de teinture, bien qu'étant mises en œuvre dans des conditions n'entraînant pas une dégradation des fibres kératiniques comparable à celle engendrée par les teintures réalisées en présence de peroxyde d'hydrogène, conduisent à des colorations encore insuffisantes à la fois sur le plan de l'homogénéité de la couleur répartie le long de la fibre (« unisson »), sur le plan de la chromatique (luminosité) et de la puissance tinctoriale.

La présente invention a pour but de résoudre les problèmes évoqués ci-dessus.

15 La Demandante a découvert de façon surprenante de nouvelles compositions contenant au moins comme système oxydant une enzyme du type laccase et au moins un polymère épaississant particulier que l'on définira plus en détail ci-dessous, pouvant constituées en présence de colorants d'oxydation, des formulations de teinture prêtes à l'emploi conduisant à des colorations plus homogènes, plus puissantes et plus chromatiques sans engendrer de dégradation significative, ni de décoloration des fibres kératiniques, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux

25 Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

La présente invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi, destinée à la coloration par oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux humains, comprenant dans un support approprié pour la teinture des fibres kératiniques :

30 (a) au moins une enzyme du type laccase ;

(b) au moins un polymère épaississant choisi dans le groupe constitué par :

35 (i) les polymères amphiphiles non-ioniques comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile ;  
(ii) les polymères amphiphiles anioniques comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif à chaîne grasse ;  
(iii) les homopolymères d'acide acrylique réticulés ;  
40 (iv) les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonylique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés ;  
(v) les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide ;  
45 (vi) les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle ou les copolymères de diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle et d'acrylamide ;  
(vii) les gommes de guar non-ioniques ;

dermatologique envisagée. De façon préférentielle, elles varieront de préférence de 0,5 à 200 Lacu.(soit 10000 à 4.10<sup>6</sup> unités u) pour 100g de composition.

Les polymères épaississants de l'invention sont choisis dans le groupe constitué  
5 par :

- (i) les polymères amphiphiles non-ioniques comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile ;
- 10 (ii) les polymères amphiphiles anioniques comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif à chaîne grasse ;
- (iii) les homopolymères d'acide acrylique réticulés ;
- (iv) les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés ;
- 15 (v) les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide ;
- (vi) les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle ou les copolymères de diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle et d'acrylamide ;
- 20 (vii) les gommes de guar non-ioniques ;

Les polymères amphiphiles non-ioniques comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile, utilisés selon l'invention, sont choisis de préférence parmi :  
25 (1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ;  
on peut citer à titre d'exemple :

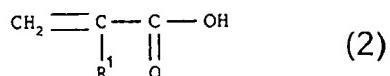
- les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, comme le produit NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (alkyles en C<sub>16</sub>) vendu par la société AQUALON, ou le produit BERMOCOLL EHM 100 vendu par la société BEROL NOBEL,
- 30 - celles modifiées par des groupes polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol, tel que le produit AMERCELL POLYMER HM-1500 (polyéthylène glycol (15) éther de nonyl phénol) vendu par la société AMERCHOL.

- 35 (2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tel que le produit ESAFLOR HM 22 (chaîne alkyle en C<sub>22</sub>) vendu par la société LAMBERTI, les produits MIRACARE XC95-3 (chaîne alkyle en C<sub>14</sub>) et RE205-1 (chaîne alkyle en C<sub>20</sub>) vendus par la société RHONE POULENC.
- 40 (3) les uréthanes polyéthers comportant au moins une chaîne grasse telle que des groupes alkyle ou alcényle en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, comme les produits DAPRAL T 210 et DAPRAL T 212 vendus par la société AKZO.

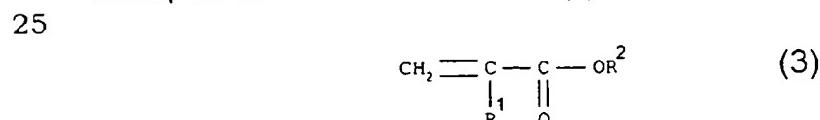
(méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

Parmi ces derniers, on préfère tout particulièrement les terpolymères réticulés  
 5 d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéarylque (Steareth 10), notamment ceux vendus par la société ALLIED COLLOIDS sous les dénominations SALCARE SC 80 et SALCARE SC90 qui sont des émulsions aqueuses à 30% d'un terpolymère réticulé d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle et de steareth-10-allyl éther (40/50/10).

10 Les polymères amphiphiles anioniques peuvent être également choisis parmi ceux comportant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe exclusivement de type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé, utilisés selon l'invention, sont  
 15 choisis de préférence parmi ceux dont le motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique correspond au monomère de formule (2) suivante



20 formule dans laquelle, R<sup>1</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, c'est-à-dire des motifs acide acrylique, acide méthacrylique ou acide éthacrylique et dont le motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé correspond au monomère de formule (3) suivante :



formule dans laquelle, R<sup>1</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (c'est-à-dire des motifs acrylates, méthacrylates ou éthacrylates) et de préférence H (motifs acrylates) ou CH<sub>3</sub> (motifs méthacrylates), R<sup>2</sup> désignant un radical alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, et de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>.

Des esters d'alkyls (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acides carboxyliques insaturés conformes à l'invention comprennent par exemple, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate de dodécyle.

40 Des polymères amphiphiles anioniques de ce type sont par exemple décrits et préparés, selon les brevets US-3 915 921 et 4 509 949.

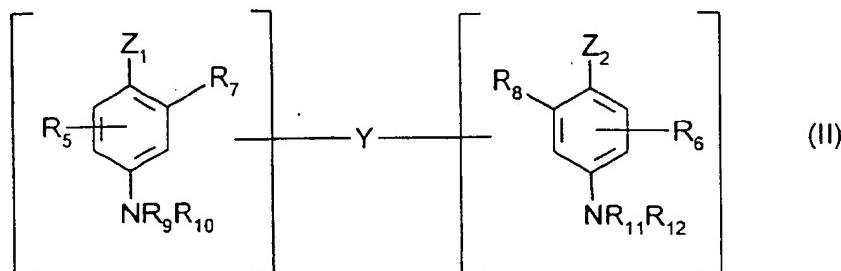
- 5 Parmi les homopolymères d'acrylate d'ammonium, on peut citer le produit vendu sous le nom MICROSAP PAS 5193 par la société HOECHST. Parmi les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide , on peut citer le produit vendu sous le nom BOZEPOL C NOUVEAU ou le produit PAS 5193 vendus par la société HOECHST (ils sont décrits et préparés dans les documents FR 2 416 723, USP2798053 et USP 2 923 692) ;
- 10 15 20 25 30 35 40 45 Parmi les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, on peut citer les produits vendus sous les noms SALCARE 95 et SALCARE 96 par la société ALLIED COLLOIDS. Parmi les copolymères de diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle et d'acrylamide, on peut citer le produit SALCARE SC92 vendu par ALLIED COLLOIDS ou le produit PAS 5194 vendu par HOECHST (ils sont décrits et préparés dans le document EP-A-395.282).
- 15 Les gommes de guar non ioniques non modifiées sont par exemple les produits vendus sous la dénomination VIDOGUM GH 175 par la société UNIPECTINE et sous la dénomination JAGUAR C par la société MEYHALL.
- 20 Les gommes de guar non-ioniques utilisables selon l'invention sont de préférence modifiées par des groupements hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C 6.
- 25 Parmi les groupements hydroxyalkyle, on peut mentionner à titre d'exemple, les groupements hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle et hydroxybutyle.
- 30 Ces gommes de guar sont bien connues de l'état de la technique et peuvent par exemple être préparées en faisant réagir des oxydes d'alcènes correspondants, tels que par exemple des oxydes de propylène, avec la gomme de guar de façon à obtenir une gomme de guar modifiée par des groupements hydroxypropyle.
- 35 Le taux d'hydroxyalkylation, qui correspond au nombre de molécules d'oxyde d'alkylène consommées par le nombre de fonctions hydroxyle libres présentes sur la gomme de guar, varie de préférence de 0,4 à 1,2 et.
- 40 De telles gommes de guar non-ioniques éventuellement modifiées par des groupements hydroxyalkyle sont par exemple vendues sous les dénominations commerciales JAGUAR HP8, JAGUAR HP60 et JAGUAR HP120, JAGUAR DC 293 et JAGUAR HP 105 par la société RHONE POULENC (MEYHALL) ou sous la dénomination GALACTASOL 4H4FD2 par la société AQUALON.
- 45 Les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne telles que les gommes de scléroglucane ou de xanthane, les gommes issues d'exudats végétaux telles que les gommes arabiques, gommes Ghatti, gommes Karaya et Tragacanthe, les hydroxypropyl ou carboxyméthyl celluloses, les pectines et les alginates sont bien connues de l'homme de l'art et décrites notamment dans l'ouvrage de Robert L. DAVIDSON intitulé "Handbook of Water soluble gums and resins" édité chez Mc Graw Hill Book Company (1980).

la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylénediamine, la 2-fluoro paraphénylénediamine, la 2-isopropyl paraphénylénediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylénediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylénediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la N-( $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyl) paraphénylénediamine, la N-(4'-aminophénol) paraphénylénediamine, la N-phénol paraphénylénediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylénediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylénediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) paraphénylénediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylénediamines de formule (I) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2-isopropyl paraphénylénediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylénediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylénediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylénediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la 2-chloro paraphénylénediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylénediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



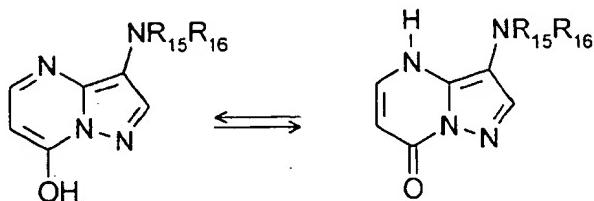
dans laquelle :

- Z<sub>1</sub> et Z<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou -NH<sub>2</sub> pouvant être substitué par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels

étant entendu qu'au moins un des radicaux  $R_{13}$  ou  $R_{14}$  représente un atome d'hydrogène.

- 5 Parmi les para-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 10 Parmi les orthoaminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 15 Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 20 Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 25 Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-333 495 ou demandes de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 30 Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino

d'un atome d'azote, il existe un équilibre tautomérique représenté par exemple par le schéma suivant :



5

Parmi les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus on peut notamment citer :

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- 10 - la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
- la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
- le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol
- le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol
- 15 - le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol
- le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol
- le 2-[(3-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
- le 2-[(7-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
- la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- 20 - la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

- 25 Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus peuvent être préparées par cyclisation à partir d'un aminopyrazole selon les synthèses décrites dans les références suivantes :

- EP 628559 BEIERSDORF-LILLY
- 30 - R. Vishdu, H. Navedul, Indian J. Chem., 34b (6), 514, 1995.
- N.S. Ibrahim, K.U. Sadek, F.A. Abdel-Al, Arch. Pharm., 320, 240, 1987.
- R.H. Springer, M.B. Scholten, D.E. O'Brien, T. Novinson, J.P. Miller, R.K. Robins, J. Med. Chem., 25, 235, 1982.
- T. Novinson, R.K. Robins, T.R. Matthews, J. Med. Chem., 20, 296, 1977.
- 35 - US 3907799 ICN PHARMACEUTICALS

Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus peuvent également être préparées par cyclisation à partir d'hydrazine selon les synthèses décrites dans les références suivantes :

- 40
- A. McKillop et R.J. Kobilecki, Heterocycles, 6(9), 1355, 1977.
  - E. Alcade, J. De Mendoza, J.M. Marcia-Marquina, C. Almera, J. Elguero, J. Heterocyclic Chem., 11(3), 423, 1974.

- Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention
- 5 ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.
- La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels,
- 10 éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains. Dans ce cas, le ou les colorants d'oxydation et la ou les laccases sont présents au sein de la même composition prête à l'emploi, et par conséquent ladite composition doit être exempte d'oxygène gazeux, de manière à éviter toute oxydation prématuée
- 15 du ou des colorants d'oxydation.
- L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie
- 20 précédemment.
- Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.
- 25 Le temps nécessaire au développement de la coloration sur les fibres kératiniques est généralement compris entre 3 et 60 minutes et encore plus précisément 5 et 40 minutes.
- 30 Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation tel que défini précédemment et, d'autre part, une
- 35 composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une enzyme de type laccase et au moins au moins un polymère épaisissant tel que défini précédemment, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.
- 40 Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, le polymère épaisissant peut être incorporé dans la composition (A).
- 45 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition (B) telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de

On obtient des mèches de cheveux teintes en gris bleuté.

Dans cet exemple, 1,8 g de laccase issue de *Rhus vernicifera* à 180 unités/mg  
 5 peut être remplacé par 1g de laccase issue de *Pyricularia Orizae* à 100 unités/mg vendue par la société I.C.N.

**EXEMPLE 2 : Composition de teinture**

10 On a préparé la composition tinctoriale prête à l'emploi suivante (teneurs en grammes) :

- Laccase issue de <i>Rhus vernicifera</i> à 180 unités/mg vendue par la société SIGMA	1,8 g
- Alkyl ( $C_8-C_{10}$ ) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de matière active (M.A.) vendu sous la dénomination ORAMIX CG110 par la société SEPPIC	8,0 g
- Paraphénylénediamine	0,254 g
- Dichlorhydrate de 2,4-diaminophénoxyéthanol	0,260 g
- Acide polyacrylique réticulé vendu sous le nom CARBOPOL 954 par la société GOODRICH	0,6 g MA
- Ethanol	20,0 g
- Agent de pH	qs pH 6,5
25 - Eau déminéralisée	qsp 100 g

Cette composition tinctoriale prête à l'emploi a été appliquée sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 40 minutes à 30°C. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampooing standard, puis séchés.

30 On obtient des mèches de cheveux teintes en gris bleuté.

Dans cet exemple, 1,8 g de laccase issue de *Rhus vernicifera* à 180 unités/mg peut être remplacé par 1g de laccase issue de *Pyricularia Orizae* à 100 unités/mg  
 35 vendue par la société I.C.N.

Coffea sp., de Daucus carota, de Vinca minor, Persea americana, Catharenthus roseus, Musa sp., Malus pumila, Gingko biloba, Monotropa hypopithys (sucepín).

5. Composition selon la revendication 2, où les laccases sont choisies parmi celles issues de Pyricularia Orizae, de Polyporus versicolor, de Rhizoctonia praticola, de Rhus vernicifera, de Scytalidium, de Polyporus pinsitus, de Myceliophthora thermophila, de Rhizoctonia solani ainsi que leurs variantes.
10. 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que la ou les laccases sont présentes dans des quantités allant de 0,5 à 200 Lacu pour 100 g de composition.
15. 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles non-ioniques comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile sont choisis dans le groupe constitué par les celluloses non-ioniques modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, les uréthanes polyéthers comportant au moins une chaîne grasse, les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse, les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse, les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse.
20. 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, où le motif hydrophile du polymère amphiphile anionique est constitué par un monomère anionique insaturé éthylénique.
25. 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le motif hydrophile est constitué par un acide acrylique, un acide méthacrylique ou leurs mélanges.
30. 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, 8 à 9, caractérisée par le fait que le motif éther d'allyle à chaîne grasse du polymère amphiphile anionique correspond au monomère de formule (1) suivante :



40. dans laquelle R' désigne H ou CH<sub>3</sub>, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, arylalkyl, aryl, alkylaryl, cycloalkyl, comprenant de 8 à 30 atomes de carbone.
45. 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, 8 à 10, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile anionique est formé par polymérisation en émulsion de 20 à 60% en poids d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyls inférieurs, de 2 à

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que la gomme de guar non-ionique est modifiée par des groupements hydroxylakyle en C1-C6.
- 5    18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que la gomme de guar non-ionique présente un taux d'hydroxyalkylation variant entre 0,4 et 1,2.
- 10    19. Composition selon l'une quelconques des revendications 1 à 18, selon laquelle les polymères épaississants sont utilisés en une quantité variant d'environ 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.
- 15    20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée par le fait que les colorants d'oxydation sont des bases d'oxydation choisies parmi les ortho- ou para- phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les ortho- ou para- aminophénols, et les bases hétérocycliques, ainsi que les sels d'addition de ces composés avec un acide.
- 20    21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont présentes dans des concentrations allant de 0,0005 à 12% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 25    22. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée par le fait que les colorants d'oxydation sont des coupleurs choisis parmi les métaphénylènediamines, les métaaminophénols, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et les sels d'addition de ces composés avec un acide.
- 30    23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que les coupleurs sont présents dans des concentrations allant de 0,0001 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 35    24. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide des colorants d'oxydation sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.
- 40    25. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des colorants directs.
- 45    26. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour les fibres kératiniques (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'eau moins un solvant organique.
- 45    27. Composition selon la revendication 26, caractérisée par le fait que les solvants organiques peuvent être présents dans des proportions de préférence allant 1 à 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition, et encore plus préférentiellement allant de 5 à 30 % en poids environ.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2773472

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 555560  
FR 9800249

## DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée
D, Y	FR 2 694 018 A (OREAL) 28 janvier 1994 * le document en entier *	1-32
Y	US 4 904 275 A (GROLLIER JEAN F) 27 février 1990 * le document en entier *	1-32
D, A	EP 0 504 005 A (PERMA SA) 16 septembre 1992 * le document en entier *	1-32
1		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
A61K		
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
19 novembre 1998		Sierra Gonzalez, M
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cite pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		